

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-153749

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

B01J 19/08
 B01D 53/14
 B01D 53/34
 B01D 53/72
 B01D 53/56
 B01D 53/81
 B01D 53/74
 B01D 53/62
 B01D 53/86
 F01N 3/02
 F01N 3/08
 F01N 3/10
 F01N 3/24
 F01N 3/28

(21)Application number : 2000-354568

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.11.2000

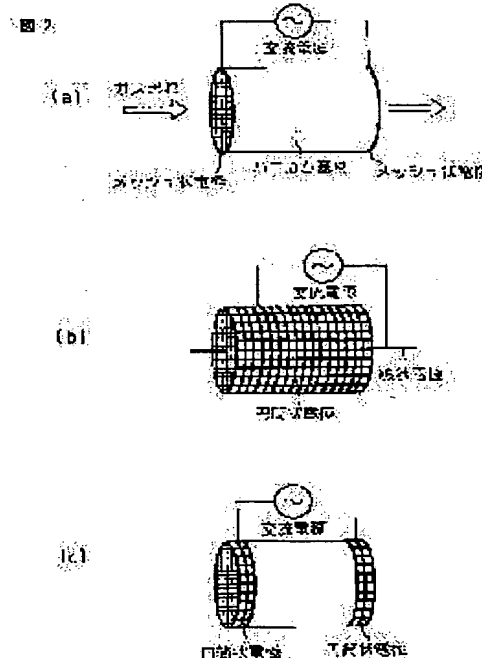
(72)Inventor : HIRATA HIROTO

(54) EXHAUST GAS TREATMENT APPARATUS AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas treatment apparatus easy to be miniaturized and manufactured by efficiently utilizing radical producing function of electric discharge for exhaust gas treatment and provide a method for manufacturing the apparatus.

SOLUTION: The exhaust gas treatment apparatus is an apparatus for treating an exhaust gas by applying voltage to a ferroelectric material disposed in an exhaust gas path and comprises a pellet containing a substance accumulating harmful substances of an exhaust gas or a honeycomb substrate bearing the substance accumulating harmful substances of an exhaust gas in the downstream side of the ferroelectric material. The exhaust gas treatment apparatus is alternatively an apparatus for treating an exhaust gas by applying voltage to a ferroelectric material disposed in an exhaust gas path and comprises a honeycomb substrate on which the ferroelectric material is deposited. Preferably, a substance accumulating harmful substances of an exhaust gas, a substance accumulating nitrogen oxides, an oxygen storage substance and/or a noble metal is further deposited on the honeycomb substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[0012]

As a substance ("accumulative substance") which accumulates harmful substance, alkali metal such as sodium and potassium; alkaline earth metal such as magnesium and barium; or zeolite such as ZSM-5 type, A type and X type zeolites whose cation is ion-exchanged with ion such as alkali metal, alkaline earth metal and rare earth metal ions is suitable, when the accumulation of NO_x is intended. As an accumulative substance, the zeolites whose cation is ion-exchanged with ion such as noble metal ion such as palladium and silver ion, or VIIIA group transition metal or IB group metal ion is suitable, when the accumulation of hydrocarbon such as methane is intended. Moreover, as a catalyst component, noble metals such as platinum, palladium, and a rhodium are suitable.

[0020]

Fig. 2 illustrates the various embodiments wherein an electrode is connected to the honeycomb substrate supporting the ferroelectric substance, and illustrates the embodiment of the invention of claim 2. Fig. 2 (a) illustrates an embodiment wherein mesh-like electrodes have been arranged on the both ends of a honeycomb substrate, Fig. 2 (b) illustrates an embodiment wherein electrodes have been arranged at the periphery and core of a honeycomb substrate, and Fig. 2 (c) illustrates an embodiment wherein band-like electrodes have been arranged at the both end parts of a honeycomb substrate. These electrodes can be chosen after considering an available electrical voltage

level. For example, it is necessary to make the distance between the electrodes relatively short in the case of using relatively low electric voltage level to discharge.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-153749
(P2002-153749A)

(43) 公開日 平成14年 5 月28日 (2002. 5. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	E 3 G 0 9 0
B 0 1 D 53/14		B 0 1 D 53/14	A 3 G 0 9 1
53/34	Z A B	F 0 1 N 3/02	3 0 1 B 4 D 0 0 2
53/72			3 0 1 F 4 D 0 2 0
53/56			3 0 1 G 4 D 0 4 8
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-354568(P2000-354568)

(22) 出願日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 平田 裕人

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外 3 名)

最終頁に続く

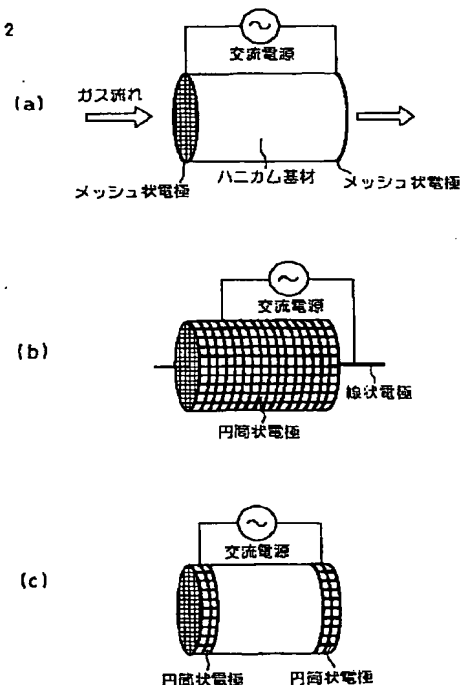
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電のラジカル化作用を効率的に排気ガスの浄化に結びつけ、かつ小型化が容易であって製造し易い排気ガス浄化装置及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料の下流に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質を含有するベレット、又は排気ガス中の有害物質を蓄積する物質が担持されたハニカム基材、を配置したことを特徴とする排気ガス浄化装置であり、また、排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料をハニカム基材に担持したことを特徴とする排気ガス浄化装置である。好ましくは、前記ハニカム基材に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質、窒素酸化物を蓄積する物質、酸素ストレージ物質、及び／又は貴金属がさらに担持される。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料の下流に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質を含有するベレット、又は排気ガス中の有害物質を蓄積する物質が担持されたハニカム基材、を配置したことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項2】 排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料をハニカム基材に担持したことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項3】 前記強誘電体材料の下流に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質を含有するベレット、又は排気ガス中の有害物質を蓄積する物質が担持されたハニカム基材、を配置した請求項2に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項4】 前記ハニカム基材に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質がさらに担持された請求項2に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項5】 前記ハニカム基材に、窒素酸化物を蓄積する物質がさらに担持された請求項2に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項6】 前記ハニカム基材に酸素ストレージ物質がさらに担持された請求項2に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項7】 前記ハニカム基材に貴金属がさらに担持された請求項2～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項8】 前記ベレットが金属酸化物を含んでなる請求項1又は3に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項9】 前記ハニカム基材に金属酸化物が担持された請求項1～7のいずれか1項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項10】 前記ベレットが疎水性セラミック材料を含んでなる請求項1、3又は8に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項11】 前記ハニカム基材に疎水性セラミック材料が担持された請求項1～7のいずれか1項に記載の排気ガス浄化装置。

【請求項12】 超臨界流体を利用して、前記強誘電体材料を担持することを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の排気ガス浄化装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化装置に関し、より詳しくは、強誘電体材料の放電を利用して排気ガスの浄化を促進する排気ガス浄化装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出

される排気ガスには、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等の有害物質が含まれ、これらの有害物質は、一般に、白金等の貴金属を触媒成分として含む三元触媒によって浄化される。

【0003】しかるに、かかる三元触媒は、約250℃以上のようなある程度の高温から触媒の浄化作用を発揮することができるため、触媒温度が低い時でも効率的に排気ガスを浄化できる排気ガス浄化装置が必要とされている。一方、電極間にチタン酸バリウム等の強誘電体からなる多数の粒子を層状に収容し、交流電圧を印加して無声放電によって悪臭成分の分解反応を誘起し、分解生成物を水を収容した二次脱臭処理用の処理槽を設けたガス処理装置が特開平1-111423号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、水を収容した二次脱臭処理槽が必要となり装置が大きくなる恐れがあった。したがって、本発明は、放電の作用を効率的に排気ガスの浄化に結びつけ、かつ小型化が容易であって製造し易い排気ガス浄化装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料の下流に、排気ガス中の有害物質を蓄積する物質を含有するベレット、又は排気ガス中の有害物質を蓄積する物質が担持されたハニカム基材、を配置したことを特徴とする排気ガス浄化装置によって達成される。

【0006】即ち、この第1の本発明は、排気ガス雰囲気中に存在する強誘電体材料に電圧を印加して、排気ガス中に含まれる有害物質を、ラジカル化して吸着等され易い状態にし、下流のベレット又はハニカム基材に蓄積させる排気ガス浄化装置であり、かかる構成にすることにより、とりわけ、有害物質の蓄積部分の小型化が可能となる。

【0007】また、上記目的は、排気ガス経路中に配置した強誘電体材料に電圧を印加して排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、その強誘電体材料をハニカム基材に担持したことを特徴とする排気ガス浄化装置によって達成される。即ち、この第2の発明は、電圧が印加される強誘電体材料が、排気ガスの流路を形成するハニカム基材に担持された排気ガス浄化装置であり、かかる構成にすることにより、とりわけ、排気ガスと強誘電体材料との接触をより効率的にして排気ガスの浄化性能を高め、かつ装置の小型化が可能となる。

【0008】強誘電体材料は、それに電圧を印加すると、その表面や結晶子の境界で放電が生じ、その放電領域に排気ガスが供給されることにより、排気ガスの気体分子を含む雰囲気中にプラズマが発生し、その気体分子

は、外殻電子の励起、イオン化、元素の引き抜き等のラジカル化された高い反応活性を有する状態を呈することができる。

【0009】このラジカル化は、常温でも生じ得るため、排気ガス中の有害成分は、常温のような低温下でも浄化されることができ、その浄化の仕方は、吸着剤による吸着のみならず、 NO_x の還元浄化、 HC や CO の燃焼浄化、さらに、ディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子（パティキュレート）の燃焼浄化もできる。これらの浄化は、強誘電体材料に、白金等の触媒成分、酸素ストレージ物質等の助触媒成分、さらには、疎水性セラミック等の特定の材料を組み合わせることで、より効率的に行うことができる。

【0010】また、このような強誘電体材料、触媒成分、助触媒成分等は、本発明の排気ガス浄化装置においては、ペレットとして又はハニカム基材に重ねて担持することができるため、装置をコンパクトに一体化し、小型化することが容易である。また、このような強誘電体材料等のペレット化、ハニカム基材への担持は、通常の造粒技術、ウォッシュコート又は含浸等の技術が使用できるため、この装置は、比較的容易なプロセスによって製造することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化装置は、強誘電体材料、有害物質を蓄積する物質及び／又は触媒成分等、及び電源と電極を含んで構成される。強誘電体材料としては、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）等の高い誘電率を有する材料が適切である。

【0012】有害物質を蓄積する物質（以下「蓄積性物質」と称する。）としては、 NO_x を蓄積させる場合は、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属、又はZSM-5型、A型、及びX型等のゼオライトのカチオンをアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属のイオンでイオン交換したゼオライトが、メタンのような炭化水素を蓄積させる場合は、上記のゼオライトのカチオンをバリウム、銀等の貴金属イオン、又はV IIIA族遷移金属又はIB族金属のイオンでイオン交換したゼオライトが適切である。また、触媒成分としては、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が適切である。

【0013】電源は、0.1～10kV/cm、好ましくは、2～4kV/cmの電位勾配を電極間に与える交流電源が適切である。電源の周波数は、特に限定する必要はないが、無声放電を形成する周波数帯から任意に選択されることができ、好ましくは、数10Hz～数10kHzである。また、同様な電位勾配と周波数のパルス電圧を供給する直流電源を使用することもできる。電極は、上記の電位勾配を電極間に与えるように配置された銅、鉄等の導電性金属であることができ、その電極間距

離は、排気ガスの処理量等によって定められる。

【0014】本発明の排気ガス浄化装置は、これらの構成要素から、種々の態様で構成されることができ、以下、図面を参照しながらこれらの態様を説明する。図1は、上記の第1の発明を例示するものであり、プラズマの発生領域と有害物質の吸着領域を含んでなる本発明の排気ガス浄化装置であって、これらの領域が分離して構成された態様を示す。図1(a)は、排気ガスの流れの上流側に、ペレットにされた強誘電体材料が配置され、下流側にペレットにされた蓄積性物質が配置された態様である。強誘電体材料のペレットは、図1(a)のように、排気ガスダクトの中央と外側に位置する電極の間に配置される。

【0015】この電極に電圧を印加した状態で排気ガスを流通させれば、強誘電体材料から放電が生じ、排気ガス中の有害物質は、ラジカル化されて吸着され易い状態になり、下流の蓄積性物質に効率的に蓄積させることができる。ここで、このペレットは、攪拌造粒や押出造粒によってペレットにされたものでよく、その大きさは、特に限定する必要はないが、直径で0.1～10mmが適切であり、より好ましくは、直径1～5mmである。

【0016】図1(b)は、排気ガスの流れの上流側に、ハニカム基材に担持にされた強誘電体材料が配置され、下流側に、ハニカム基材に担持にされた蓄積性物質が配置された態様である。このハニカム基材は、コーージェライトのような絶縁性材料からなるものが適切である。

【0017】この態様では、電極は、担持された強誘電体材料に接触させてハニカム基材に取り付けられる。この電極に電圧を印加した状態で、上流側のハニカム基材の中に排気ガスを流通させれば、上記のペレットの場合と同様に、強誘電体材料から放電が生じ、排気ガス中の有害物質は、ラジカル化されて吸着され易い状態になり、下流の蓄積性物質に効率的に蓄積させることができる。

【0018】なお、上流側が強誘電体材料のペレットであって下流側がハニカム基材に担持された蓄積性物質であり、又は上流側がハニカム基材に担持された強誘電体材料であって下流側がペレットの蓄積性物質であることもできる。

【0019】また、この下流側の蓄積性物質には、上記のように、アルカリ金属やゼオライト等が好適に使用されるが、これらの蓄積性物質は、γ-アルミナ、シリカ、ジルコニアのような微細な金属酸化物の粉末と一緒にして、ペレットにし、また、ハニカム基材に担持することが好ましい。これらの金属酸化物によって蓄積性物質を増量することで、また、微細な金属酸化物の上に蓄積性物質を固定することで、排気ガスとの接触効率が高くなるためである。

【0020】図2は、強誘電体材料が担持されたハニカム基材に電極が接続される種々の態様を例示するもので

あり、また、上記の第2の発明の態様を例示するものである。図2(a)は、ハニカム基材の両端にメッシュ状の電極が配置された態様、図2(b)は、ハニカム基材の外周と中心に電極が配置された態様、図2(c)は、ハニカム基材の両端に帯状の電極が配置された態様を示す。これらの電極の態様は、とりわけ、使用可能な電圧レベルにより選択されることができ、例えば、比較的低い電圧で放電させる必要がある場合は、電極間の距離が短い態様が用いられる。

【0021】ハニカム基材に強誘電体材料が担持される場合、この強誘電体材料と併せて、上記のような蓄積性物質をそのハニカム基材にさらに担持することができる。この場合、1つのハニカム基材を有する装置が、プラズマの発生機能と有害成分の吸着機能の双方を有することができ、排気ガス浄化装置をより小型化することができる。また、蓄積性物質に加えて、白金、パラジウム、ロジウムのような触媒成分を同じハニカム基材に担持することができる。この場合、触媒成分の吸着促進等の作用により、有害物質の蓄積がより促進された排気ガス浄化装置とすることができる。

【0022】また、蓄積性物質に代えて、強誘電体材料と併せて、白金、パラジウム、ロジウムのような触媒成分を同じハニカム基材に担持することができる。この場合、触媒成分の酸化・還元促進等の作用により、有害物質を直接浄化する排気ガス浄化装置とすることができる。なお、これらの触媒成分は、上記の蓄積性物質と同様に、排気ガスとの接触効率を高めるために、 γ -アルミナ、シリカ、ジルコニアのような微細な金属酸化物の上に固定された状態でハニカム基材に担持することが好ましい。

【0023】この他、後述のように、セリア(CeO_2)のような酸素ストレージ物質、 SiC や Si_3N_4 のような疎水性セラミックスを強誘電体材料と併せて担持することによって、より高められた排気ガス浄化性能が得られることが見出されている。

【0024】図3は、このような強誘電体材料等をハニカム基材に担持する態様を例示する。図3(a)は、ハニカム基材のセル壁側に強誘電体材料が担持され、その内側に蓄積性物質や触媒成分等の成分が担持された態様、図3(b)は、ハニカム基材のセル壁側に蓄積性物質等が担持され、その内側に強誘電体材料が担持された態様、図3(c)は、強誘電体材料と蓄積性物質等が混合されて担持された態様、図3(d)は、ハニカム基材のセル壁側に強誘電体材料が担持され、その内側に2種類の蓄積性物質等がそれぞれ層を形成して担持された態様を示す。

【0025】このように、強誘電体材料と蓄積性物質等は、種々の態様でハニカム基材に担持することができる。この担持は、通常のウォッシュコート、吸水担持、蒸発乾固等により行うことができ、例えば、強誘電体材料としてチタン酸バリウムを担持するには、チタン酸バ

リウムの粉末をスラリーにし、そのスラリーをハニカム基材にウォッシュコートすることで行うことができる。

【0026】ここで、この強誘電体材料の担持は、超臨界流体を利用することが好ましい態様として挙げられる。具体的には、二酸化炭素、エタン、トルエン、アンモニア、フロン13等から選択された物質を、それぞれ固有の臨界温度と臨界圧力を越えた条件にすることで超臨界流体にし、この超臨界流体に、ビス(アセチルアセナート)バリウム・ n 水和物、ジ- i -プロポキシバリウム、酸化チタン(II)アセチルアセナート、テトラ- i -プロポキシチタン、ビス(アセチルアセナート)ストロンチウム・ n 水和物、ストロンチウムエトキシド、酢酸ストロンチウムのような強誘電体材料の前駆体を溶解させ、その溶液をハニカム基材に含浸させる。次いで、その含浸されたハニカム基材を焼成することで、強誘電体材料が担持されたハニカム基材を得ることができる。

【0027】この方法によれば、例えば、図4に示したような状態に強誘電体材料を担持することもできる。この図4は、予めセル壁に一定の間隔で、微細な貫通孔が形成されたハニカム基材に、強誘電体材料が、セル壁表面と同時にこの微細な孔を埋設して担持され、強誘電体材料の三次元的ネットワークを形成した状態を示す。

【0028】超臨界流体溶液の極めて高い拡散性を利用すれば、ハニカム基材のセル壁表面と同時に直径数 μm 以下の微細な孔にも均一に強誘電体材料の前駆体を搬送することができるため、強誘電体材料が均一な密度で切れ目なく連続したネットワークの形成が可能である。このようなネットワークにおいては、ハニカム基材の各部分における強誘電体材料の電位勾配が実質的に等しくなり、ハニカム基材の全体で均一な放電が形成されるため、排気ガスの浄化をより効率的にすることができる。

【0029】以上のように、本発明の排気ガス浄化装置は、プラズマを利用して排気ガス中の有害物質をラジカル化し、反応活性を高めることにより、排気ガスの浄化を促進する装置である。本発明の効果としては、とりわけ、常温からでも排気ガスを浄化できることであり、その浄化の仕方は、強誘電体材料に各種の蓄積性物質、触媒成分を組み合わせることにより、 NO_x 、 CO 、 HC の吸着浄化、 NO_x の還元浄化、 CO 、 HC の燃焼浄化、さらには、ディーゼルエンジンのパティキュレート燃焼浄化であることができる。また、酸素ストレージ物質等の特定の機能性物質をさらに組み合わせ、これらの浄化を一層促進することもできる。また、強誘電体材料に蓄積性物質等を組み合わせるのは、ペレットやハニカム基材にこれらを重ねて担持することによってよく、したがってコンパクトな小型化された装置にすることができ、その製造も比較的容易である。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。実

実施例1～4は、 NO_x をカリウムに吸着させる態様、実施例5～8は、メタンをゼオライトに吸着させる態様、実施例9～11は、ディーゼルパティキュレートを燃焼させる態様、実施例12～17はメタンを燃焼させる態様、実施例18～19は、超臨界流体を用いて担持された強誘電体材料を含む装置によってメタンを燃焼させる態様、実施例20～29は、2種類の蓄積性物質を用いてHCと NO_x を同時に吸着させる態様をそれぞれ例証する。

【0031】ここで、排気ガス中の炭化水素の特にメタンは、一般に、ゼオライト等の吸着剤に吸着させる又は触媒成分により燃焼させることが困難である。これは、排気ガス中には H_2O 、 CO_2 のようなメタンの吸着又は反応を阻害する成分が、メタンの量を基準にすると多量に存在すること、及びメタンは比較的安定な化合物であることによると考えられる。これに対し、下記の実施例ではメタンの吸着と燃焼が低温においても実現できており、このことは、中でも、本発明の排気ガス浄化装置の高い浄化性能を実証するものである。

【0032】実施例1

直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材に BaTiO_3 を10.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。この BaTiO_3 を担持したハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、このハニカム基材をガスの流れの上流に配置した。一方、直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を4.2gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、ジニトロジアンミンPt溶液を用いてPtを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。これに、酢酸カリウムを用いて NO_x 吸着剤のカリウムを7mmol吸水担持し、乾燥の後、550℃で1時間焼成した。このハニカム基材をガスの流れの後方に配置し、図1(b)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。

【0033】この直列に配置した排気ガス浄化装置の上流から、下記の組成のガス：

$\text{NO} : 1000 \text{ ppm} + \text{CO}_2 : 15\% + \text{O}_2 : 10\% + \text{H}_2\text{O} : 3\%$ (残余：窒素)

を30リットル/分の流量で流通させた。電極間には周波数50Hzで電圧30kVの交流を印加した。この状態で、下流の NO_x 吸着剤に吸着される NO の量を測定した。この浄化された NO の量は、下流のハニカム基材の出口に配置した排気ガス分析計を用いて測定した NO 濃度と、上記の入りガス中に含まれる NO 濃度の差異から計算した。この測定は、室温条件下で行った。

【0034】実施例2

直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材に BaTiO_3 を5.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を

3.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、ジニトロジアンミンPt溶液を用いてPtを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。さらに、酢酸カリウムを用いてカリウムを7mmol吸水担持し、乾燥の後、550℃で1時間焼成した。このハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この装置の NO_x 浄化性能を実施例1と同様にして評価した。

【0035】実施例3

直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を3.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、 BaTiO_3 を5.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、ジニトロジアンミンPt溶液を用いてPtを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。さらに、酢酸カリウムを用いてカリウムを7mmol吸水担持し、乾燥の後、550℃で1時間焼成した。このハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この装置の NO_x 浄化性能を実施例1と同様にして評価した。

【0036】実施例4

直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカムに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と BaTiO_3 を質量比3:5で含むスラリーを8.0gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、ジニトロジアンミンPt溶液を用いてPtを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。さらに、酢酸カリウムを用いてカリウムを7mmol吸水担持して乾燥させた後、550℃で1時間焼成した。このハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この装置の NO_x 浄化性能を実施例1と同様にして評価した。

【0037】比較例1

実施例1と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、 NO 濃度を測定した。

比較例2

実施例2と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、 NO 濃度を測定した。

【0038】比較例3

実施例3と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、 NO 濃度を測定した。

比較例4

実施例4と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、 NO

O濃度を測定した。

【0039】－評価結果(1)－

実施例1～4については、担持したカリウム量より計算される理論吸着量に対して、それぞれ95%、93%、90%、92%のNO吸着量が観測された。一方、比較例1～4については、それぞれ4%、2%、2%、2%のNO吸着量しか得られず、室温のような低温状態ではプラズマ化学反応を利用した方法が極めて有効であることが示された。

【0040】実施例5

直径30mm×長さ5.0mmのコージェライト製ハニカム基材にBaTiO₃を10.0gウォッシュコートした。このBaTiO₃を担持したハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続した。このハニカム基材をガスの流れの上流に配置した。一方、直径30mm×長さ50mmのコージェライト製ハニカム基材に、Ptイオン交換ZSM-5型ゼオライトを5gウォッシュコートし、このハニカム基材をガスの流れの後方に配置し、図1(b)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。

【0041】この直列に配置した排気ガス浄化装置の上流から、下記の組成のガス：

CH₄：1000ppm + CO₂：15% + H₂O：3% (残余：窒素)

を含むガスを30リットル/分の流量で流通させた。電極間には周波数50Hzで電圧30kVの交流を印加した。この状態で、下流のメタン吸着剤に吸着されるメタンの量を測定した。この吸着されたメタンの量は、下流のハニカム基材の出口に配置した排気ガス分析計を用いて測定したメタン濃度と、上記の入りガス中に含まれるメタン濃度の差異から計算した。この測定は、室温条件下で行った。

【0042】実施例6

実施例5におけるPtイオン交換ZSM-5型ゼオライトをPdイオン交換ZSM-5型ゼオライトとした以外は、実施例5と同様にしてメタン吸着量を測定した。

【0043】実施例7

直径30mm×長さ50mmのコージェライト製ハニカム基材にBaTiO₃とPtイオン交換ZSM-5型ゼオライトを重量比で7：3となるように調製した混合スラリーを10gウォッシュコートした。このハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この装置のメタン吸着量を実施例5と同様にして測定した。

【0044】実施例8

実施例7におけるPtイオン交換ZSM-5型ゼオライトをPdイオン交換ZSM-5型ゼオライトとした以外は、実施例7と同様にしてメタン吸着量を測定した。

【0045】比較例5

実施例5と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、メタン吸着量を測定した。

比較例6

実施例6と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、メタン吸着量を測定した。

【0046】比較例7

実施例7と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、メタン吸着量を測定した。

比較例8

実施例8と同様にして排気ガス浄化装置を構成し、但し、電極間に電圧を印加せずに排気ガスを流通させ、メタン吸着量を測定した。

【0047】－評価結果(2)－

実施例5～8については、吸着剤1gあたり、それぞれ1.7mmol、2.0mmol、2.3mmol、2.8mmolのメタンを吸着した。一方、比較例5～8についてはメタンの吸着は測定されなかった。この結果より、プラズマを発生させることにより、室温においてもメタンを効率的に吸着させ得ることが分かる。

【0048】実施例9

容積1.3リットルのコージェライト製ハニカム基材にBaTiO₃スラリーを260gウォッシュコートし、乾燥の後、550℃で焼成してBaTiO₃担持ハニカム基材を調製した。このハニカム基材の両端を白金製メッシュ電極で挟み込み、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この装置を、エンジンベンチに設置した2000ccディーゼルエンジンからの排気管(温度調整用の冷却管付き)に配置した。次いで、上記の電極間に周波数50Hzで電圧50kVの交流を印加し、触媒床温度120℃の状態で、ハニカム基材を通過したディーゼル排気ガス中の微粒子(パティキュレート)を捕集し、その量を測定した。

【0049】実施例10

実施例9と同様の方法で調製したBaTiO₃担持ハニカム基材に、テトラアンミン白金水酸塩を使用してそのハニカム基材に白金2.6gを担持した。この基材の両端を白金製メッシュ電極で挟み込み、実施例9と同様にしてハニカム基材を通過した排気ガス中のパティキュレートを捕集し、その量を測定した。

【0050】実施例11

容積1.3リットルのコージェライト製ハニカム基材にBaTiO₃とCeO₂を含む混合スラリー(BaTiO₃：CeO₂=2：1)を300gウォッシュコートした後、乾燥し、550℃で焼成してBaTiO₃-CeO₂担持ハニカム基材を調製した。次いで、テトラアンミン白金水酸塩を使用して白金をそのハニカム基材に2.6g担持した。この基材の両端を白金製メッシュ電極で挟

み込み、実施例9と同様にしてハニカム基材を通過した排気ガス中のパッキュレート捕集し、その量を測定した。

【0051】比較例9

実施例9で調製したハニカム基材を使用し、電極に電圧を印加せずに、触媒床温度120℃の状態、ハニカム基材を通過した排気ガス中のパッキュレートを捕集し、その量を測定した。

【0052】比較例10

実施例10で調製したハニカム基材を使用し、電極に電圧を印加せずに、触媒床温度120℃の状態、ハニカム基材を通過した排気ガス中のパッキュレートを捕集し、その量を測定した。

【0053】比較例11

実施例11で調製したハニカム基材を使用し、電極に電圧を印加せずに、触媒床温度120℃の状態、ハニカム基材を通過した排気ガス中のパッキュレートを捕集し、その量を測定した。

【0054】-評価結果(3)-

図5に、比較例9におけるパッキュレートの排気量を基準(1とする)にした場合の実施例9~11、比較例10~11のパッキュレートの排出量を示す。この結果から明らかなように、本発明のプラズマを利用した排気ガス浄化装置により、パッキュレートの燃焼浄化を効率的に行い得ることが分かる。

【0055】実施例12

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に γ - Al_2O_3 と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0056】実施例13

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に ZrO_2 と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0057】実施例14

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に TiO_2 と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0058】実施例15

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に SiO_2 と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッ

シュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0059】実施例16

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に SiC と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0060】実施例17

直径30mm×長さ50mmのコーージェライト製ハニカム基材に Si_3N_4 と BaTiO_3 を、重量比で3:5となるように調製した混合スラリーを用いて9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。これに、テトラアンミンPd水酸塩溶液を用いてPdを0.07g担持し、乾燥の後、450℃で1時間焼成した。

【0061】-評価結果(4)-

実施例12~17で調製した触媒のハニカム基材の両端を白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続して、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化装置を構成した。この各装置を、実験室用モデルガス供給装置とガス分析装置の間に配置し、下記の組成のガス：

CH_4 : 4000ppm + O_2 : 10% + C

O_2 : 15% + H_2O : 15% (残余: 窒素)

を30リットル/分の流量で流通させた。電極間には周波数50Hzで電圧10kVの交流を印加した。

【0062】この状態で、触媒床温度を5℃/分の速度で上昇させ、 CH_4 の浄化率を、供給ガス濃度とハニカム基材からの出ガス濃度の差異から計算した。なお、同じ排気ガス浄化装置を使用し、電圧を印加しなかった場合の測定も行い、それらを比較例12~17とした。この CH_4 浄化率の結果を図6にまとめて示す。図6から分かるように、電圧を印加することにより、 CH_4 浄化能力が顕著に向上することが分かる。また、 Al_2O_3 等のセラミックよりも、 SiC や Si_3N_4 のような疎水性セラミックを強誘電体と共存させたほうが高い浄化性能が得られることが分かり、これは、水蒸気を含む雰囲気下では、かかる疎水性セラミックが共存することにより、より安定した放電が形成されるためと考えられる。

【0063】実施例18

容積1リットルの耐圧容器にビス(アセチルアトセナート)バリウム・n水和物($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$) $_2$ ・ $\text{Ba} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (平均分子量335.56)の14.4gと酸化チタン(II)アセチルアセトナート($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$) $_2$ ・ TiO (分子量262.12)の11.2gを入れ、これに助溶剤としてアセトン30gを加えた。

【0064】この耐圧容器の上部に、容積35mlのセル壁に直径約30 μm の貫通孔が開いているコーージェラ

イト製ハニカム基材を配置した。この耐圧容器の蓋を閉めた後、二酸化炭素を導入し、温度150℃で圧力30MPaの超臨界状態にし、5時間放置した。次いで、このハニカム基材を取り出し、1000℃で1時間焼成した。この焼成後のハニカム基材の重量増加分は8.46gであった。この量は、仕込み原料の84.6%がハニカム基材上でチタン酸バリウムBaTiO₃になった量に相当する。

【0065】実施例19

容積1リットルの耐圧容器にジ-イ-プロポキシバリウムBa(OCH(CH₃))₂ (分子量255.30)の10.9gとテトラ-イ-プロポキチタンTi(OCH(CH₃))₄ (分子量284.23)の12.2gを入れ、これに助溶剤としてイソプロパノール30gを加えた。

【0066】この耐圧容器の上部に、容積35mlのセル壁に直径約30μmの貫通穴が開いているコーゼライト製ハニカムを配置した。この耐圧容器の蓋を閉めた後、二酸化炭素を導入し、温度150℃で圧力30MPaの超臨界状態にし、5時間放置した。次いで、このハニカム基材を取り出し、1000℃で1時間焼成した。この焼成後のハニカム基材の重量増加分は8.21gであった。この量は、仕込み原料の82.1%がハニカム基材上でチタン酸バリウムBaTiO₃になった量に相当する。

【0067】比較例18

実施例18で用いたのと同じ容積35mlのコーゼライト製ハニカムに、チタン酸バリウムBaTiO₃を8.3gウォッシュコートし、乾燥の後、1000℃で1時間焼成した。

【0068】-評価結果(5)-

実施例18~19と比較例18で調製したハニカム基材の周囲に銅板を巻いて電極とし、さらにハニカム基材の中心部に直径2mmの銅線を通し、この外周部の円筒状銅板と中心の銅線を、図2(b)のように、交流電源を介した電気回路で接続した。

【0069】このようにして構成した排気ガス浄化装置を、実験室用モデルガス供給装置とガス分析装置の間に配置し、下記の組成のガス：

CH₄:1000ppm + O₂:10% + C
O₂:15% + H₂O:3% (残余:窒素)

を6リットル/分の流量で流通させた。電極間には周波数50Hzで電圧10kVの交流を印加した。この状態におけるCH₄の浄化率を、供給ガス濃度とハニカム基材からの出ガス濃度の差異から計算した。測定温度は室温であった。測定の結果、実施例18、実施例19、及び比較例18のCH₄浄化率は、それぞれ41%、40%、24%であり、超臨界流体を用いて三次元的ネットワークに強誘電体を担持することによりCH₄浄化率が顕著に増加することが分かる。

【0070】実施例20

ZSM-5型ゼオライト(Si/Al比=40)を水に分散させ、これに、硝酸銀水溶液を、ゼオライト中のAl原子と硝酸銀中のAg原子のモル比が1:1となる量で添加した。この水溶液を2時間攪拌した後、加熱して水を殆ど完全に蒸発させ、次いで600℃で2時間焼成した。これにより、HC吸着剤を得た。一方、モルデナイト型ゼオライト(Si/Al比=41)を水に分散させ、これに、硝酸セリウム水溶液を、ゼオライト中のAl原子と硝酸セリウム中のCe原子のモル比が1:1となる量で添加した。この水溶液を2時間攪拌した後、加熱して水を殆ど完全に蒸発させ、次いで600℃で2時間焼成した。これにより、NO_x吸着剤を得た。

【0071】これらのHC吸着剤、NO_x吸着剤、及びBaTiO₃を1:1:1で含む水系スラリーを調製し、直径30mm×長さ50mmのコーゼライト製ハニカム基材に、HC吸着剤、NO_x吸着剤、及びBaTiO₃を9.5gウォッシュコートし、550℃で1時間焼成した。このハニカム基材の両端を直径30mmの白金製メッシュ電極で挟み、交流電源を接続し、図2(a)のように本発明の排気ガス浄化用装置を構成した。

【0072】実施例21~29

ゼオライトのイオン交換されるイオン種を代えた以外は実施例20と同様の調製手法、担持量とし、表1に示すHC吸着剤とNO_x吸着剤をハニカム基材に担持した本発明の排気ガス浄化用装置を作成した。

【表1】

10

20

30

表1 実施例20～29の吸着剤

	炭化水素吸着剤		窒素酸化物吸着剤	
	イオン種	使用試薬	イオン種	使用試薬
実施例20	Ag	硝酸Ag	Ce	硝酸Ce・6水和物
実施例21	Ag	硝酸Ag	La	硝酸La・6水和物
実施例22	Ag	硝酸Ag	Mg	硝酸Mg・6水和物
実施例23	Ag	硝酸Ag	Ba	硝酸Ba
実施例24	Pd	テトラアンミンPd水酸塩	Ce	硝酸Ce・6水和物
実施例25	Pd	テトラアンミンPd水酸塩	La	硝酸La・6水和物
実施例26	Pd	テトラアンミンPd水酸塩	Mg	硝酸Mg・6水和物
実施例27	Pd	テトラアンミンPd水酸塩	Ba	硝酸Ba
実施例28	Pt	テトラアンミンPt水酸塩	La	硝酸La・6水和物
実施例29	—	プロトン型のまま使用	La	硝酸La・6水和物

【0073】－評価結果(6)－

実施例20～29で作成した各装置を、実験室用モデルガス供給装置とガス分析装置の間に配置し、下記の組成のガス：

C₃H₈ : 600ppm + O₂ : 10% + CO₂ : 6.5% + H₂O : 15% (残余：窒素)

を30リットル／分の流量で流通させた。各電極間には周波数50Hzで電圧10kVの交流を印加した。この状態で、ガス流通から30分間のC₃H₈とNO_xの浄化率を、供給ガス濃度とハニカム基材の出口ガス濃度の差異から計算した。測定温度は室温とした。この結果を下記の表2に示す。

【0074】

【表2】

表2 実施例20～29の評価結果

	HC浄化率 %	NO _x 浄化率 %
実施例20	53	56
実施例21	57	61
実施例22	51	49
実施例23	48	45
実施例24	45	45
実施例25	48	53
実施例26	42	38
実施例27	40	36
実施例28	40	45
実施例29	35	46

表2の結果から、本発明の排気ガス浄化装置により、HCとNO_xが同時に効率的に吸着浄化されることが分かる。なお、同じ排気ガス浄化装置を使用し、上記の交流を印加しなかった場合のHCとNO_xを同様に測定したが、この場合は全く浄化が行われなかった。

【0075】

【発明の効果】低温からでも高い効率で排気ガス中の有害物質を浄化することができ、コンパクトで小型化が可能な排気ガス浄化装置及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化装置を例示する模式図である。

【図2】電極が取付けられた本発明の排気ガス浄化装置を例示する模式図である。

【図3】強誘電体材料と蓄積性物質等が担持される態様を例示する模式図である。

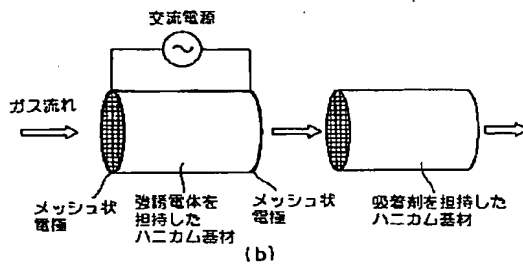
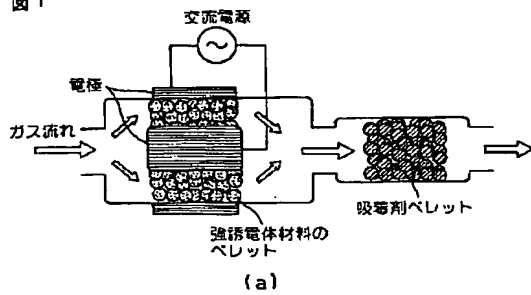
【図4】強誘電体材料がハニカム基材に担持される態様を例示する模式図である。

40 【図5】ディーゼルバティキュレートの浄化性能を比較したグラフである。

【図6】メタンの浄化性能を比較したグラフである。

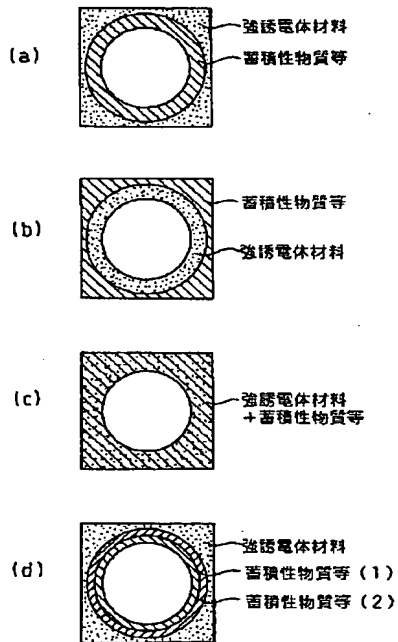
【図1】

図1



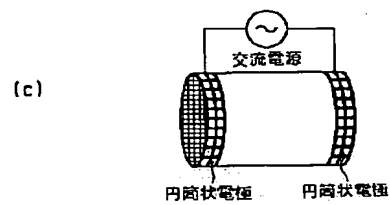
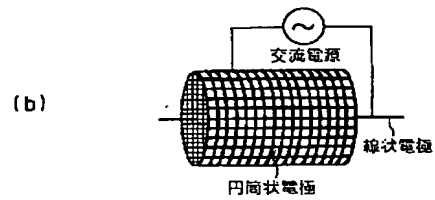
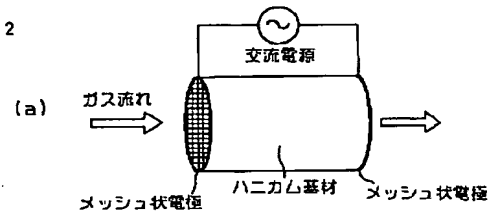
【図3】

図3



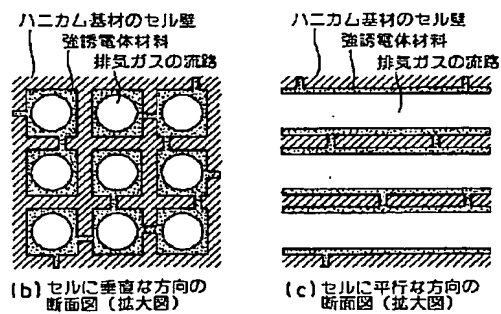
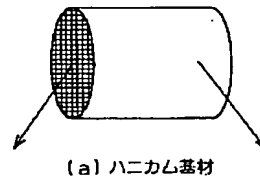
【図2】

図2



【図4】

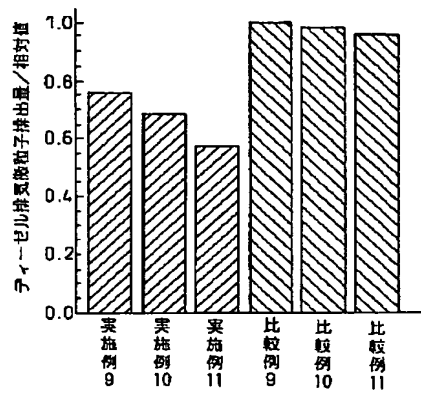
図4



【図5】

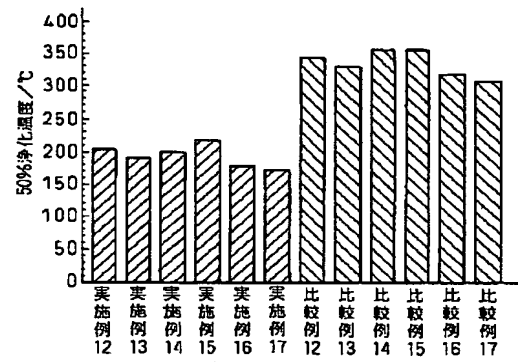
図5

ディーゼル排気微粒子排出量



【図6】

図6

各実施例及び比較例のCH₄の50%浄化温度

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D	53/81	3 0 1	F 0 1 N 3/02 3/08 3/10 3/24 3/28	3 2 1 A 4 G 0 7 5
	53/74			A
	53/62			C
	53/86			Z
				E
F 0 1 N	3/02	3 2 1	B 0 1 D 53/34 53/36	3 0 1 C
				3 0 1 P
				Z A B
	3/08			1 2 0 D
	3/10			1 2 9 A
	3/24	3 0 1		1 2 9 C
	3/28			1 3 5 A
				J

F ターム(参考) 3G090 AA03 AA04 AA06 BA01 DB02
3G091 AA02 AA17 AA18 AB01 AB08
AB09 AB10 AB14 BA00 BA03
BA14 BA15 BA19 BA39 FA02
FA04 FB02 FC04 FC07 GA01
GA06 GA16 GA19 GB01X
GB01Y GB02Y GB03Y GB04Y
GB05W GB06W GB07W GB09X
GB10X GB16X GB17X HA07
HA18 HA47
4D002 AA08 AA12 AA40 AC10 BA03
BA04 BA07 CA07 DA03 DA11
DA45 EA02 HA01
4D020 AA05 AA07 BA01 BB01 CA03
CA05 CC11 CD10
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 BA07X
BA15X BA30X BA42X BB01
BB02 CC32 EA03
4G075 AA03 AA37 BA05 BB04 BD05
BD14 CA47 CA54 DA01 EA02
EB44 EB46 EC21 FB04 FC15